

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-336055

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/64
C09K 11/08
H01J 11/02
// H01J 9/227

(21)Application number : 2002-142667

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 17.05.2002

(72)Inventor : SETOGUCHI HIROSHI
SUGIMOTO KAZUHIKO
KAWAMURA HIROYUKI
AOKI MASAKI
OTANI MITSUHIRO
HIBINO JUNICHI

(54) PLASMA DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma display device of which all the phosphor has enhanced luminance and extended life.

SOLUTION: In the plasma display device, the phosphor layer has a blue phosphor layer which comprises a BAM (Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eux or Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eux) blue phosphor, is in the form of platy particles having a plate diameter of 0.3-6 μ m, a plate thickness of 0.1-2 μ m, a ratio of plate diameter to plate thickness of 3-25, and a specific surface area of 2.0-3.0 m²/g, and has an atomic ratio x of europium (Eu), an activator, satisfying 0.03<x<0.25 and 0<y<0.25. The blue phosphor enhances the luminance of and extends the life of all the phosphor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-336055

(P2003-336055A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	テームト [*] (参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/08		11/08	B 5 C 0 2 8
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 5 C 0 4 0
// H 0 1 J 9/227		9/227	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-142667(P2002-142667)

(22) 出願日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 瀬戸口 広志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 杉本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プラズマディスプレイ装置において、蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることを目的とする。

【解決手段】 プラズマディスプレイ装置において、蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロビウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴としている。これにより、蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項2】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$; $0 < y < 0.25$) 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ で、かつユーロピウム2価 (Eu^{2+}) が $20\sim 50\%$ 、ユーロピウム3価 (Eu^{3+}) が $50\sim 80\%$ であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項3】 紫外線により励起されて可視光を発光し、かつBAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) 系青色蛍光体であって、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 紫外線により励起されて可視光を発光し、かつBAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$; $0 < y < 0.25$) 系青色蛍光体であって、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ で、かつユーロピウム2価 (Eu^{2+}) が $20\sim 50\%$ 、ユーロピウム3価 (Eu^{3+}) が $50\sim 80\%$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】 請求項4に記載の蛍光体の製造方法にお

いて、熱処理を施して、ユーロピウム2価 (Eu^{2+}) の内の $50\sim 80\%$ をユーロピウム3価 (Eu^{3+}) にすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項6】 請求項3または4に記載の蛍光体の製造方法において、BAM系青色蛍光体の出発原材料にγアルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項7】 請求項3または4に記載の蛍光体の製造方法において、BAM系青色蛍光体の原材料の燃焼時に、 $0.05\sim 0.5\text{mol}\%$ の MgF_2 、 AlF_3 を融剤 (フラックス) として添加して燃焼することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はテレビなどの画像表示に用いられ、かつ紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル (以下、PDPという) を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】 一般的に、テレビに用いるディスプレイとして、まず従来から用いられているCRTは、解像度・画質の点でプラズマディスプレイや液晶ディスプレイに対して優れているものの、奥行きと重量の点で40インチ以上の大画面にはあまり向いていない。また、液晶ディスプレイは消費電力が少なく、駆動電圧も低いという優れた性能を有しているが、CRTと比べて色再現性が低く、なおかつ画面の大きさや視野角に限界がある。これに対して、プラズマディスプレイは、奥行きや視野角の問題点は存在しないため、色再現性が高く、大画面ディスプレイの実現が可能であり、すでに40インチクラスの製品が開発されている (例えば、機能材料1996年2月号Vol. 16, No. 2, 7ページ参照)。

【0004】 プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色 (赤、緑、青) を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤

(R)、緑 (G)、青 (B) の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0005】 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、緑色を発光する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、青色を発光する $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ

合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、蛍光体ハンドブック P219、225オーム社参照）。このとき、蛍光体の酸化による輝度低下を防止するために、還元雰囲気（例えば、水素ガス雰囲気や、一酸化炭素ガス雰囲気）で焼成されるのが好ましい。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉碎してふるい分け（赤、緑平均粒径： $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、青の平均粒径： $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ）を行ってから使用している。

【0006】蛍光体粒子を粉碎、ふるい分け（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに、粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。従って、近年さらに粒子を小さく粒度分布を均一にする目的で水熱合成方法によって、球状の蛍光体粒子を作製する試みも行われている。

【0007】こうした蛍光体層が形成されたプラズマディスプレイ装置は、現行の40から42インチクラスのNTSCの画素レベル（画素数=640×480個、セルピッチ=0.43mm×1.29mm、1セルの面積=0.55mm²）において、その輝度が300～500cd/m²の性能を示す。また、現行のNTSCレベルのPDPでは蛍光体層の最大輝度を得るため、平均3.5μmの蛍光体粒子を用いると、蛍光体粒子10個分の3.5μmの膜厚が必要であった。

【0008】フルスペックのハイビジョンテレビの画素レベルでは、画素数が1920×1125となり、セルピッチも42インチクラスで、0.15mm×0.48mmで1セルの面積は0.072mm²の細かさになる。同じ42インチの大きさでPDPのハイビジョンテレビを作製した時、1画素の面積でNTSCと比較すると、1/7～1/8の細かさとなる。従って、同じ蛍光体と、ガス組成、ガス圧を使用して42インチのハイビジョンテレビをPDPで作製すると輝度が30～40cd/m²と低くなることが予想され、輝度に対する改善が望まれる。

【0009】また輝度向上とともに熟望されているのが、PDPの長寿命化である。従来のPDPは長時間使用すると、輝度劣化を起こすことが知られている。特に大きな蛍光体層の輝度劣化の要因として、イオン衝撃や紫外線照射による劣化、放電によりスパッタされた部材の再付着等が考えられている。中でも紫外線照射による

劣化が大きく、特に青色蛍光体からなる層はその劣化の度合いが大きい。このことは、PDPにおいて、特定の色の蛍光体層が輝度劣化することを意味し、その結果としてパネル全体の発光総量が低下することとなる。さらに、蛍光体層間の発色バランスが崩れて、色ずれが生じるという課題があった。これからのマルチメディア時代における家庭内テレビの役割を考えると、プラズマディスプレイ装置の長寿命化は必須である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、PDPなどに用いられている従来の蛍光体粒子は、固相反応の後、粉碎することにより製造されるため、その蛍光体粒子表面には応力が加えられることによる歪が発生し、いわゆる酸素欠陥等の欠陥が出現する。この酸素等の欠陥は、PDPのセル内における放電で生じる波長147nmの紫外線を吸収し、発光中心の励起を阻害してしまうので輝度低下をもたらす。また、蛍光体粒子は、紫外線が照射されることにより酸素欠陥を起点として結晶性が低下することから、プラズマディスプレイ装置の使用中に輝度劣化が生じやすい。従って、蛍光体粒子を粉碎すればほど、蛍光体層全体の酸素欠陥の絶対数が増加するので輝度劣化し易く、十分に高い輝度を得られない。

【0011】また、蛍光体層の充填率や被覆率を上げるために、蛍光体粒子の粒径を小さく球状にすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体中の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特にBa_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_xやBa_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xのようなEu⁺²イオンが発光中心となる青色蛍光体の場合は、これらの結晶構造が層状構造を有しており（例えば、ディスプレイアンドイメージング 1999, Vol. 7, pp225～234）、その層の中でBa原子を含有する層（Ba-O層）近傍の酸素（O₂）に欠損が、粒径に関係なく存在しており、粒径が小さくなるとその欠陥量がさらに増大するという課題を有している（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp310）。そのため、蛍光体のBa-O層の表面に空気中に存在する水が選択的に吸着してしまう。

【0012】したがって、パネル製造工程中で水や炭化水素が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体やMgOと反応して輝度劣化や色度変化（色度変化による色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった課題が発生する。

【0013】また、水や炭化水素系ガスが選択的に青色蛍光体に吸着するためペーストやインキを作製する時、バインダー中のエチルセルロースが、青色蛍光体に吸着しにくくなるため、蛍光体とエチルセルロースが分離しやすくなる。エチルセルロースと蛍光体が分離すると、細いノズルから蛍光体インキを塗布する場合、蛍光体は

速度勾配がゼロとなるノズル開口部付近に堆積し、結果としてノズルの目詰まりを起こすという課題が発生する。

【0014】そこで本発明は、青色蛍光体を改良することによって蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明は、蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明においては、蛍光体層の輝度を向上させて紫外線の照射量を抑えることで、蛍光体の劣化速度を鈍化させるものである。また、青色蛍光体のバリウム (Ba) 原子を含有する層 ($\text{Ba}-\text{O}$ 層) 近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化に対する耐性を持たせることにより、プラズマディスプレイ装置の性能改善を行うものである。

【0017】ここで、上記のように板状をした蛍光体粒子を得るためには、蛍光体を作製するときの焼成条件や出発原料または焼成雰囲気を変えて作製することが必要である。すなわち、所定量のフラックスを添加し、焼成温度をある程度高くし、かつ短時間焼成を行うことにより、蛍光体のごく表面の結晶性は良好であるが、板状比を大きくした蛍光体粒子を得ることができる。

【0018】青色蛍光体は、元来その結晶系態が6方晶系であるため (例えば、蛍光体ハンドブック P219, P225, オーム社)、六角板状の蛍光体粒子を得やすい。なお、あまり、板厚が薄すぎたり板径が小さすぎると、蛍光体粒子が凝集するため、かえって輝度が低下してしまう。実際には板厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ に設定するのが好ましい。ところで、上記のように板状比が大きな蛍光体粒子では、吸収する紫外線量に対して十分な発光点を確保するために、付活剤を多めに添加して作製することが望ましい。

【0019】本発明者らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、 $\text{Ba}-\text{O}$ 層近傍の酸素 (O) 欠陥に選択的に水や炭酸ガスあるいは炭化水素系ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水や炭化水素と反応して輝度劣化や色ずれがおこることを見出した。すなわち、青色蛍光体中の $\text{Ba}-\text{O}$ 層近傍の酸素欠陥に水

や炭酸ガスあるいは炭化水素系ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。

【0020】従来 $\text{Ba}-\text{O}$ 層近傍の欠陥を修復することを目的に、蛍光体表面に酸化アルミニウム (Al_2O_3) の結晶を全面にコーティングする方法が考案されている。しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題及びコーティングしてもなお紫外線による輝度の低下という課題があった。

【0021】また、酸素欠陥を低減するために、酸素ガスを含む雰囲気中で焼成し、 Eu^{+2} イオンの一部 (15%以下) を Eu^{+3} イオンにする試みが成されて来た。しかし2価を15%程度酸化させたものでは、ノズルの目詰まりの解消は困難であった。

【0022】そこで、青色蛍光体粒子を $0.05\sim 0.5\text{mol}\%$ の MgF_2 、 AlF_3 を融剤 (フラックス) として混合して、所定の条件で焼成させることにより、六角板状に十分に粒成長させた蛍光体において、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、あるいは $\text{BaSrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ の結晶構造を有する青色蛍光体中の Ba 元素と置換している2価の Eu イオンの50~80%を3価の Eu イオンで置換することで、 $\text{Ba}-\text{O}$ 層近傍の酸素欠陥を低減させ、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止やノズルの目詰まり防止を行うことができる。

【0023】青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 中の Eu は Ba の格子に入り2価のプラスイオンとして存在している。その2価イオンの内の一部を3価の Eu イオンで置換すると、プラスの電荷が結晶中に増大する。このプラスの電荷を中和するために (電荷を補償するために) Ba 元素の近傍の酸素欠陥をマイナスの電荷を持つ酸素が埋めるため、結果として $\text{Ba}-\text{O}$ 層近傍の酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

【0024】また、酸素欠陥が少なければ少ないほど、各工程での劣化の度合いが少なくなる。ただし3価のイオンが多くなりすぎると、輝度が低下してしまうので好ましくない。 Eu の3価の量の特に好ましい量は、50%~80%である。

【0025】以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0026】ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物あるいは硝酸化物原料をフラックス (AlF_3 , MgF_2 , BaF_2 等) を用いた固相焼結法や、有機金風塩や硝酸塩を用い、これらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、あるいは、蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 中の Eu の2

価のイオンを3価のイオンで所望の量を置換することの効果があることが判明した。

【0027】ここで蛍光体作製方法の一例として、青色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 等の炭酸化合物や酸化物と、焼結促進剤としてのフッ素 (AlF_3 、 BaCl_2) を0.05~0.5mol%加えて、1400℃で2時間空気中で焼成する(この時点ではEuはすべて3価)。特に、上記原料の Al_2O_3 に γ - Al_2O_3 を用いることで、結晶性の高い六角板状粒子に成長しやすくなり、紫外線劣化の少ない蛍光体を得ることができるとともに、適当なフลักスと組み合わせることでより輝度の高い蛍光体を得ることができる。これを粉碎及びふるい分けを行い、次に1500℃で2時間、還元性雰囲気 (H_2 5%、 N_2 95%の雰囲気中) で焼成し (Euを2価にする)、再び粉碎とふるい分けを行い蛍光体とする。

【0028】次に、この蛍光体を酸素 (O_2) 中、酸素-窒素 (N_2) 中、水蒸気-窒素中あるいはオゾン (O_3) -窒素中の酸化雰囲気中で350℃~1000℃で焼成して、Eu2価の一部を3価にする。ただし酸化雰囲気での焼成は、1500℃での還元工程後同じ炉で降温時の1000℃~350℃の間に酸化させても良い。

【0029】水溶液から蛍光体を作製する場合は(液相法)、蛍光体を構成する元素を含有する有機金属塩(例えばアルコキシド、やアセチルアセトン)あるいは硝酸塩を水に溶解後、加水分解して共沈物(水和物)を作製し、それを水熱合成(オートクレーブ中で結晶化)や、空気中で焼成、あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を1500℃で2時間、還元性雰囲気 (H_2 5%、 N_2 95%の雰囲気中) で焼成し粉碎とふるい分けする。

【0030】次にこれを O_2 、 O_2 - N_2 、 O_3 - N_2 中で350℃~1000℃で焼成して蛍光体とする。また、前記の Eu^{+2} イオンの一部が Eu^{+3} イオンになったことについては、XANES (X-ray absorption near edge structure) の測定により同定した。

【0031】このように従来の青色蛍光体粉作製工程を用いて、十分に粒成長した六角板状の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 結晶中の Eu^{+2} イオンを Eu^{+3} イオンで置換することで、青色蛍光体の輝度の低下を抑え、水に対して強い(蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに耐久性を持つ) 青色蛍光体を得られる。またインキジェット法で蛍光体層を塗布してもノズルの目詰まりが起こらない。

【0032】本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、

その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $\text{BAM}(\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x)$ または $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim25$ 、比表面積が $2.0\sim3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロビウム (Eu) の原子比xが $0.03<x<0.25$ 、 $0<y<0.25$ であることを特徴とする。従って、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0033】また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の8~25倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が $6\mu\text{m}$ 以下であるとその効果は大きい(映像情報メディア学会 IDY2000-317, PP32)。ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 Eu^{+2} イオンの内、50%~80%を Eu^{+3} イオンにした $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 、もしくは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるxの値は、 $0.03\leq x\leq 0.20$ 、 $0.1\leq y\leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。

【0034】また、プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05\leq X\leq 0.20$ であれば、輝度及び輝度劣化に優れ好ましい。

【0035】また、プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、もしくは $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.01\leq X\leq 0.10$ であることが、輝度及び輝度劣化に優れるため好ましい。

【0036】また、本発明に係るPDPの製造方法は、背面パネルの基板上に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の青色蛍光体の2価のEuの内、50%~80%を3価のEuイオンにした青色蛍光体粒子、赤色蛍光体粒子及び緑色蛍光体粒子と、バインダとからなるペーストをノズルから塗布して配設する配設工程と、そのパネル上に配設されたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程

と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された背面パネルと表示電極を形成した前面パネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えており、輝度、および輝度劣化に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0037】また、本発明にかかる蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、前記蛍光体層を構成する青色蛍光体は、その板径が $0.3\mu\text{m}\sim6\mu\text{m}$ で、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim2\mu\text{m}$ で、板径と板厚の比が $3\sim25$ で、なおかつ比表面積が $2.0\sim3.0\text{m}^2/\text{g}$ であり、青色蛍光体中の Eu^{+2} の内 $50\%\sim80\%$ を Eu^{+3} にした蛍光体粒子を含んで構成されていることにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度及び輝度劣化に優れた蛍光灯とすることができる。

【0038】以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について、図面を参照しながら説明する。

【0039】図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2は、PDPの画像表示領域について一部を断面で示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。

【0040】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107群（M本を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121とからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103及び表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。123は画像表示領域である。

【0041】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置に接続することによりプラズマディスプレイ装置が構成されている。

【0042】プラズマディスプレイ装置は、図3に示すように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有しており、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104

とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0043】次に、上述したPDPについて、その製造方法を図4及び図5を参照しながら説明する。

【0044】前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上から誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

【0045】表示電極103及び表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電極と銀からなるバス電極とから構成される電極であって、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0046】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば 560°C で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約 $20\mu\text{m}$ ）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、 PbO （70wt%）、 B_2O_3 （15wt%）、 SiO_2 （10wt%）、及び Al_2O_3 （5wt%）と有機バインダ（ α -ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセトリオレエート）を混入させてもよい。

【0047】MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約 $0.5\mu\text{m}$ ）となるように形成される。

【0048】一方、背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷法やフォトグラフィー法で形成し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つの

セル（単位発光領域）毎に区画される。

【0049】図4はPDP100の一部断面図である。

図4に示すように、隔壁109の間隔寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130 μ m～240 μ m程度に規定される。そして、隔壁109間の溝に、赤色（R）、緑色（G）、及びBa_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_xあるいは、Ba_{1-x}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xの2価のEuイオンの内、50%～80%がEu⁺³イオンで置換された青色（B）の各蛍光体粒子と、有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。

【0050】この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために、蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度、積層された厚みを保持することが望ましく、それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなる。

【0051】また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加しさらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、および青色蛍光体層に用いる2価のEuイオンの内、15%～65%が3価のEuイオンに置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

【0052】このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁部に封着用ガラスを配置し、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121（図1）を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空（例えば、1.1×10⁻⁴Pa）に排気した後、放電ガス（例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス）を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

【0053】図5は、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ2

20、ヘッダ230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。

ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240

（内径が30 μ m～120 μ m）が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30 μ m以上で、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のために隔壁109間の間隔W（約130 μ m～200 μ m）以下にすることが望ましく、通常30 μ m～130 μ mに設定される。

【0054】ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500～30000CP（センチポイズ）の範囲に保たれている。

【0055】なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0056】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0057】蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～30000センチポイズ（CP）となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5wt%）等を添加してもよい。

【0058】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、(Y,Gd)_{1-x}BO₃:Eu_x、またはY_{2x}O₃:Eu_xで表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、0.05≤X≤0.20の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0059】緑色蛍光体としては、Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_x、またはZn_{2-x}SiO₄:Mn_xで表される化合物が用いられる。Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_xは、

その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Ba元素及びZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

【0060】青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成する2価のBa元素の一部が2価のEuあるいは2価のSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。また、前記2価のEuイオンと置換させる3価のEuイオンの置換量は $BaEu^{+2}_{1-a}Eu^{+3}_aMgAl_{10}O_{17}:Eu$ とすると $0.15 \leq a \leq 0.65$ の範囲となることが好ましい。すなわち50%~80%の範囲がノズルの目詰まり防止に対して特に好ましい。

【0061】これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0062】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの0.1~10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0063】本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0064】①青色蛍光体

($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について) まず、一例として、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-x:1:10:x$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0065】次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100~300℃）、所定圧力（0.2MPa~10MPa）の下で水熱合成（12~20時間）を行う。

【0066】次に、この粉末を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、1350℃で2時間）焼成し、次にこれを分級し、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 中350℃~1000℃で焼成することにより、還元雰囲気下で作製した青色蛍光体中の2価のEu（還元雰囲気下で作製した青色蛍光体のEuはほとんど2価）の内、50%~80%を3価のEuで置換した所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。2価から3価への置換量のコントロールは、 O_2 濃度、酸化時間、酸化温度を調整した。

【0067】また、 O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成する時に、 Al_2O_3 や SiO_2 、 La_2O_3 等の酸化物や LaF_3 、 AlF_3 等のフッ化物をこれらの元素を含有する有機化合物（例えばアルコキシドやアセチルアセトン）を用いて蛍光体表面に加水分解法（蛍光体粉とアルコール、および有機化合物を混合して有機化合物を蛍光体表面で加水分解しその後アルコールを除去し焼成する方法）を用いて付着させれば、青色蛍光体の劣化特性やノズルの目詰まりはさらに改良される。なおこれらの酸化物やフッ化物のコーティング量は紫外線が通過する必要から必要最小限が望ましい。すなわち0.1μm以下、特に0.01μm以下が望ましい。

【0068】また、水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく（平均粒径：0.05μm~2.0μm程度）形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0069】また、前記水和混合物を金、または白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によって得られた青色蛍光体を用い、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、または O_3-N_2 中で焼成しても作製することができる。

($Ba_{1-x}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について) この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0070】原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、これを空气中1100℃で焼成後、還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気）で所定温度（1100℃から1600℃で2時間）で焼成する。次に、1100℃~1600℃からの降温中の1000℃以下350℃以上で、 O_2 、 O_2

$-N_2$ 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 を焼成炉に導入して、Euの2価イオンの一部を3価のイオンで置換した青色蛍光体を得る。

【0071】なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba、Sr、Mg、Al、Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。また、 O_2 、 O_2-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成するときに、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlF_3 、 La_2O_3 、 LaF_3 等を、同時に金属アルコキシドやアセチルアセトンを用いた加水分解法によってコーティングすれば、蛍光体の劣化特性はさらに改良される。

【0072】②緑色蛍光体

($Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガニウム $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $2-X:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら $1500^\circ C$ に加熱した後に噴霧して緑色蛍光体を作製する。

($Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸マンガニウム $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $1-X:12:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0073】次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液（例えばアンモニア水溶液）を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力（例えば、温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$ ）の条件下で、所定時間（例えば、 $2 \sim 20$ 時間）水熱合成を行う。

【0074】その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこの粉体を空气中で $800^\circ C \sim 1100^\circ C$ でアニール後分級して、緑色の蛍光体とする。

【0075】③赤色蛍光体

($(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリミウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は65対35) となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

($Y_{2-x}O_3:Eu_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_2$ を混合し、モル比が $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0076】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

【0077】その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $Y_{2x}O_3:Eu_x$ が得られる。

【0078】次に、この蛍光体を空气中で $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ 2時間アニールした後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0079】なお、上述したPDP100の蛍光体層110R、110Gについては、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層110Bについては、蛍光体を構成するEu2価のイオンの一部をEu3価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて、各工程での劣化が大きいため3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向があった。そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることで白表示の色温度を改善していたが、本発明にかかる製造方法により製造された青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下げる必要が不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度を意図的に下げる必要が不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。

【0080】また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成する2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

【0081】以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサン

ブルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

【0082】作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リピッチ150 μ mのHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは20 μ m、MgO保護層の厚みは0.5 μ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入されている。

【0083】試料No. 1~11は、Eu²⁺を発光中心とする青色蛍光体粒子であり、それぞれ焼成温度、焼成時間、ガス流量比を変えることで、板径、板厚、板状比及び粒子径の異なる形状の蛍光体を作製し、2価のEuの一部を3価のEuで置換した組成式Ba_{1-x-y} Sr_y MgAl₁₀O₁₇:Eu_xの結晶構造（0 \leq y \leq 0.25、0.03 \leq x \leq 0.25）から構成されている蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置と、比較のために一般的な2価のEuのみから構成される蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置をそれぞれ作製した。作製した青色蛍光体の一覧を表1に示す。試料No. 1~7のPDPは各蛍光体の焼成温度をより高くして、平均板径を大きく設定してある。また平均板厚は、焼成時間を短くすることによって小さく設定してある。試料No. 8~11のPDPは、比較例に係るPDPである。試料No. 8~11のPDPは、焼成温度と焼成時間をコントロールすることによって板状比を小さく設定している。付活剤の濃度は、各色での濃度範囲においては、輝度に対する影響は少なかった。緑色蛍光体粒子および赤色蛍光体粒子は一般的に用いられているZn_{2-x}SiO₄:Mn_x（x=0.1）、(Y,Gd)_{1-x}BO₃:Eu_x（x

=0.1）を共通して用いた。

【0084】また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

【0085】そのときの蛍光体インキの粘度（25℃）について測定した結果を、いずれも粘度が1500~30000CPの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布され、しかも目詰まり無く塗布できた。また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1~3.0 μ m、最大粒径8 μ m以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0086】なおEuの価数状態は、XANES法（X-ray absorption near edge structure）で測定し、2価のEuを主とする青色蛍光体と2価のEuの一部を3価のEuで置換した青色蛍光体を作製できていることを確認した。

【0087】作製されたプラズマディスプレイ装置の完成後のパネル検査において、青色セルを点灯させた時の輝度を測定した。また、プラズマディスプレイ装置の寿命劣化を評価するために、プラズマディスプレイ装置に電圧200V、周波数100kHzの放電維持パルスで100時間連続して印加した後、再度パネル検査を行い、青色セルを点灯させた時の輝度を測定した。そこから輝度劣化維持率（（印加前の輝度-印加後の輝度）/印加前の輝度） \times 100）を求めた。

【0088】結果を表1に示す。これらの青色の相対初期輝度および輝度劣化変化率についての結果を述べる。

【0089】

【表1】

試料 番号	青色蛍光体 ($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$)					評価結果	
	製造方法	平均 板径 (μm)	平均 板厚 (μm)	板状 比	Eu 2価に対する Eu 3価の量	相対初期輝度 (%)	輝度劣化維持率** (%)
1	水熱合成法	0.3	0.1	3	65%	65%	75%
2	固相反応法 (フッ化法)	1.0	0.15	7	75%	75%	95%
3	噴霧法	2.0	0.2	10	65%	70%	80%
4	水溶液法	4.0	0.2	20	65%	85%	65%
5	固相反応法 (フッ化法)	6.0	0.24	25	65%	115%	90%
6	水熱合成法	5.0	1	25	65%	68%	73%
7	噴霧法	6.0	2	3	80%	50%	75%
8*	固相反応法	2.0	0.2	10	90%	20%	97%
9*	"	"	"	"	なし	80%	45%
10*	"	7.0	1	2.3	65%	63%	60%
11*	水熱合成法	2.0	0.2	10	なし	70%	40%
12*	"	"	"	2.0	65%	45%	55%

*試料No. 8~11は本発明以外の蛍光体(比較用試料)。

**輝度劣化維持率 = ((印加前の輝度 - 印加後の輝度) / 印加前の輝度) × 100

【0090】青色蛍光体において2価のEuを3価のEuで置換していないサンプルでは、置換したサンプルと比較してプラズマディスプレイ装置の実用における輝度劣化維持率が低いことを確認した。また、Eu 3価への置換量が少なすぎると輝度劣化維持率が改善されないこと、Eu 3価への置換量が多すぎると輝度劣化維持率は改善されるが初期輝度が著しく低くなることを確認した。

【0091】これは、青色蛍光体を構成する2価のEuの一部を3価のEuで置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥が大幅に減少し、結晶性が改善されたためと考えられる。

【0092】また、特に板状比を、上記範囲に設定することで、板状比が小さい粒子と比較して初期輝度が向上することを確認した。

【0093】さらには、青色蛍光体において2価のEuを3価のEuで置換したサンプルの中でも、原材料に γ - Al_2O_3 を用いると初期輝度が向上することを確認した。

【0094】(蛍光灯での評価)紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に本発明に係る蛍光体製造方法を適用した蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作製した。

【0095】ガラス管内壁に形成される蛍光体層に、E

u²⁺を発光中心とする青色蛍光体粒子であり、2価のEuの一部を3価のEuで置換した蛍光体を用いた蛍光灯と、比較のために一般的な2価のEuのみから構成される蛍光体を用いた蛍光灯をそれぞれ作製した。この青色蛍光体には、同一組成の $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ ($x=0.1$)を用いた。緑色蛍光体粒子および赤色蛍光体粒子は一般的に用いられている $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ ($x=0.1$)、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ ($x=0.1$)を共通して用い、この条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布することによって得られる蛍光体層を形成した蛍光灯サンプルをそれぞれ作製した。

【0096】青色蛍光体において、2価のEuを3価のEuで置換していないサンプルでは、置換したサンプルと比較して、100時間連続点灯における輝度劣化維持率が大きいことを確認した。

【0097】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、青色蛍光体の形状を板状にし、その板径が0.3 μm ~6 μm で、板厚が0.1 μm ~2 μm で、板径と板厚の比が3~25で、結晶中の2価のEuイオンの一部を3価Euイオンで置換した蛍光体粒子で蛍光体層を構成することによって、蛍光体層の実駆動での輝度劣化を防止することができ、PDPや蛍光灯の輝度及び寿命を改善するこ

とができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】 同パネルの画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図

【図3】 同パネルを用いたプラズマディスプレイ装置のブロック図

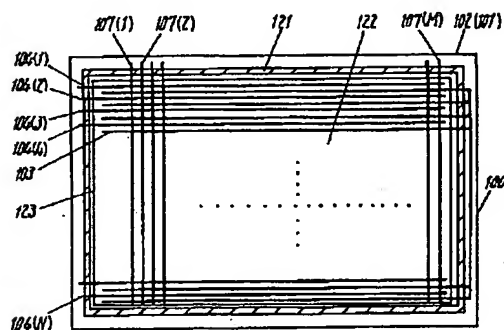
【図4】 同パネルの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】 同パネルの蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

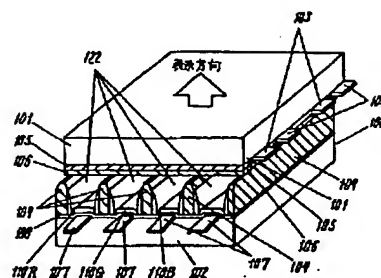
【符号の説明】

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層（赤）
- 110G 蛍光体層（緑）
- 110B 蛍光体層（青）
- 122 放電空間

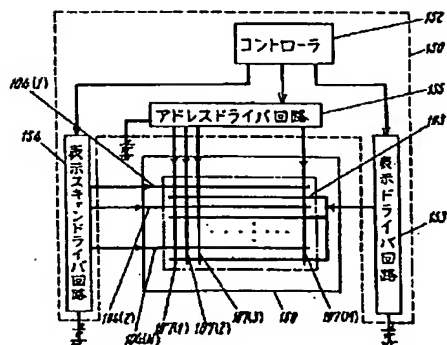
【図1】



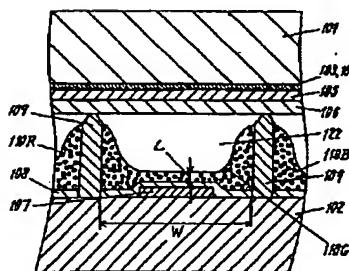
【図2】



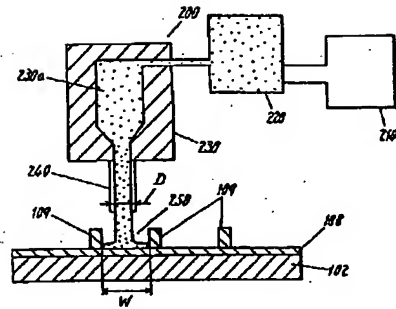
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 浩幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 青木 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 大谷 光弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA08 XA12

XA13 XA38 XA56 YA63

5C028 FF11 FF12

5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GG08

KB03 KB28 MA03 MA10